

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-192021

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C09K 3/18

B01J 35/02

C03C 17/23

C09D 1/00

C09D 5/00

(21)Application number : 10-368651

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : YAMAZAKI SEIJI  
YAMAMOTO HIDEKI  
NISHIDA YOSHIHIRO  
HONJO KEIJI

## (54) HYDROPHILIC, ANTIFOGGING AND ANTISTAINING SUBSTRATE AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a hydrophilic, antifogging and antistaining substrate having high hardness, clarity, and durability by coating the surface of a substrate with a metal oxide film which has such a surface shape that both the height and pitch of the projections are specified.

**SOLUTION:** This substrate has a metal oxide film covering the surface thereof, the film having a thickness of 50-300 nm and such a surface shape that the height and pitch of projections are 25-100 nm and 10-100  $\mu$ m, respectively. The film consists of 60-80 wt.% matrix-forming metal oxide (e.g. silica, zirconia, or titania) and 20-40 wt.% water-absorbing superfine particles (e.g. colloidal silica) and/or photocatalytically active superfine particles (e.g. titania crystals). The matrix-forming oxide and the superfine particles are mixed into an organic solvent to give a solution having a solid concentration of 0.3-5 wt.% and a viscosity of 2-10 cP, which is applied to the surface of a substrate, then subjected to hydrolysis and polycondensation, dried at normal temperature to 150°C, and baked at 350-700°C for 5-30 min, thus giving the objective antifogging and antistaining substrate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

• [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-192021  
(P2000-192021A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 K 3/18		C 0 9 K 3/18	4 G 0 5 9
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
C 0 3 C 17/23		C 0 3 C 17/23	4 H 0 2 0
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 J 0 3 8
5/00		5/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-368651

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 山崎 誠司

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 山本 秀樹

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性・防曇防汚基材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高硬度で透明性に優れ、且つ長期にわたり性能を維持することが可能な親水性・防曇防汚被膜を形成すること。

【解決手段】基材表面に、高さ方向が25～100nmの凹凸を有するとともに、且つそのピッチが10～100ミクロンの規則性のある表面形状を有する金属酸化物被膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基材表面に被覆した金属酸化物被膜であって、高さ方向が25～100nmの凹凸を有するとともに、且つそのピッチが10～100ミクロンの表面形状を有することを特徴とする親水性・防曇防汚基材。

【請求項2】金属酸化物被膜は、マトリックス形成用金属酸化物中に吸水性および／または光触媒活性を有する超微粒子を均一に分散させてなることを特徴とする請求項1記載の親水性・防曇防汚基材。

【請求項3】超微粒子は、吸水性を有するシリカおよび／またはアルミナ、及び／または光触媒活性を有するチタニアからなることを特徴とする請求項2記載の親水性・防曇防汚基材。

【請求項4】マトリックス形成用金属酸化物は、シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナのうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項2または3記載の親水性・防曇防汚基材。

【請求項5】金属酸化物被膜は、マトリックス形成用金属酸化物の含有率が60～80重量%、超微粒子の含有率が20～40重量%からなることを特徴とする請求項1乃至4記載の親水性・防曇防汚基材。

【請求項6】金属酸化物被膜の膜厚は、50～300nmの範囲であることを特徴とする請求項1乃至5の親水性・防曇防汚基材。

【請求項7】マトリックス形成用の有機金属化合物と、吸水性および／または光触媒活性を示す超微粒子とを溶媒中に添加して均一に攪拌混合した溶液を基材表面に塗布し、加水分解、縮重合反応をさせたのち、乾燥・焼成して基材表面に規則性のある凹凸を有する金属酸化物被膜を形成させることを特徴とする親水性・防曇防汚基材の製造方法。

【請求項8】焼成温度は、350～700℃の範囲であることを特徴とする請求項7記載の親水性・防曇防汚性基材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築用、産業用、自動車用等の窓材さらには鏡等の各種の分野の物品において用いられる親水性・防曇防汚基材およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、基材に親水性、防曇性または防汚性を付与するために基材の表面に光触媒機能を有する被膜を形成することが行われている。例えば、特開平5-25354号公報に記載のアナターゼ型チタニアを主体とする光触媒微粉末をその一部がバインダ層表面から露出するようにした板状部材、特開平7-232080号公報に記載の光触媒微粒子がチタニア、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化タングステン、チタン酸鉄、酸化ビスマス、酸化錫等であり、光触媒

粒子の間隙充填粒子が錫、チタン、銀、銅、亜鉛、鉄、白金、コバルト、ニッケルの金属または酸化物である光触媒機能を有する多機能材、特開平9-59042号公報記載の光触媒性の平均結晶粒子径が約0.1μm以下のチタニアの粒子を含有する親水性被膜で覆われた透明基材等が知られている。

【0003】また従来、界面活性剤を基材表面に塗布することで表面を親水性に改質することは古くから知られており、界面活性剤にポリアクリル酸やポリビニルアルコールなどの水溶性有機高分子を添加・配合することで、親水性の持続性を上げることが特開昭52-101680号公報等で知られている。

【0004】さらに、疎水性ポリマーよりなる多孔質膜の表面および内部にポリビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体の被膜を介して、セルロースやグリコール類およびグリセリンなどの親水性ポリマーを被膜固定化する方法が特公平5-67330号公報等で知られている。

【0005】またさらに、物理的方法では、プラズマ処理、レーザー照射処理などの親水化処理が実用化されているが、一般に処理後短期間では効果があるが、持続性に問題点があるとされている。

【0006】さらに、化学的方法には、表面にラジカルを発生させ親水性の残基を有する重合性化合物をグラフト重合させる方法や、酸、塩基性物質などの表面の結合を切断し、親水性の残基に変化させる方法などが行われている。

【0007】これらの方法では一時的もしくは比較的短時間の間だけ親水性を付与するのみであり、親水効果の十分な持続性は期待し難いばかりでなく、水膜が均一となり難く透視像や反射像が歪み、親水性はあっても実用化においては採用が困難なものであった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記の光触媒機能を利用した親水性膜においては、紫外線が当たることが必須であり、特に防汚性を発現するためには紫外線+水洗（太陽光+雨水）が必要となり、紫外線が当たらない場合は、親水性は発現されない。また紫外線が当たって一旦親水性となっても親水性を維持できるのは短時間であり、数時間後には親水性は失われる。さらに、防曇性を発現するには、一般に水の接触角が数度以下の場合に限られ、10°付近では防曇性は失われる。また光触媒膜を基材に被覆した場合、光触媒膜機能を持つチタニアは高屈折率膜であるため反射率が高くなったり着色し、意匠性を損なう場合もある。一方、物理的な処理による親水性も短期的にしか効果を維持することができず、またポリエチレンオキシド系有機ポリマー膜では、耐水性や機械的強度が低いために用途によっては実用上十分なものとは言えない。

【0009】また、例えば多孔質膜の表面および内部に

ポリビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体の被膜を介してセルロースなどの被膜を固定化する方法においても、被膜は極めて柔らかいものであり、しかも化学的耐久性も期待でき難いものであり、使用する用途が限定される。

【0010】さらに、例えば無機物質からなる被膜は、膜の強度は比較的高いが親水性を呈する物質は水に対する溶解性も高く被膜は容易に消失するもので、実用上その用途は限られたものとなる。

【0011】以上のこれらの方法は、いずれの方法も一時的もしくは比較的短時間の間だけ親水性を付与するのみであり、親水効果の十分な持続性は期待し難いばかりでなく、水膜が均一となり難く透視像や反射像が歪み、親水性はあっても防曇性や防汚性があるとはいえず、実用化においては採用が困難なものであった。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来のこのような事情に鑑みてなされたものであって、金属酸化物被膜表面を高さ方向が25~100nmの凹凸を有するとともに、且つそのピッチが10~100ミクロンである規則性のある凹凸形状とし、且つマトリックス中に吸水性超微粒子あるいは光触媒活性機能を持つ超微粒子を均一に分散させることにより、高硬度で透明性に優れ、且つ基材の色調を損なうことがなく、長期にわたり性能を維持できる像歪みのない高耐久性の親水性・防曇防汚性基材およびその製造方法を提供するものである。

【0013】すなわち本発明は、基材表面に被覆した金属酸化物被膜は、高さ方向が25~100nmの凹凸を有するとともに、且つそのピッチが10~100ミクロンの表面形状を有することを特徴とする親水性・防曇防汚基材に関する。

【0014】本発明の金属酸化物被膜は、マトリックス形成用金属酸化物に吸水性および/または光触媒活性を有する超微粒子を均一に分散させることが好ましく、該超微粒子は、吸水性を有するシリカおよび/またはアルミナ、及び/または光触媒活性を有するチタニアが好適であり、マトリックス形成用金属酸化物は、シリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナのうち少なくとも1種からなることが好ましい。

【0015】また、金属酸化物被膜は、(酸化物固形分換算で)マトリックス形成用金属酸化物の含有率が60~80重量%、超微粒子の含有率が20~40重量%からなることが好ましい。

【0016】また、金属酸化物被膜の膜厚は、50~300nmであることが好ましい。

【0017】さらに、本発明は、マトリックス形成用の有機金属化合物と、吸水性および/または光触媒活性を示す超微粒子とを溶媒中に添加して均一に攪拌混合した溶液を基材表面に塗布し、加水分解、縮重合反応をさせたのち、乾燥・焼成して基材表面に規則性のある凹凸を

有する金属酸化物被膜を形成させることを特徴とする親水性・防曇防汚基材の製造方法に関し、その焼成温度は、350~700℃の範囲とすることが好適である。

【0018】

【作用】マトリックス形成用の金属酸化物と、吸水性および/または光触媒活性を有する超微粒子よりなる複合金属酸化物被膜は、超微粒子が吸水性の場合には本来金属酸化物表面は親水性となり、超微粒子シリカおよび/またはアルミナ等の保水効果により親水性ならびに防曇性がある期間維持される。また、超微粒子が光触媒機能を有するチタニア等を用いた場合には、紫外線が当たることにより一旦膜表面は親水化するため親水性ならびに防曇性となる。これらのいずれにおいても、膜表面を規則性のある凹凸形状とすることで親水性ならびに防曇性を維持できる期間は大幅に長くなり、形状効果により吸水性超微粒子の場合も膜表面に汚れが付着しにくく、付着した場合にも親水性ならびに防曇性は維持され、光触媒機能を持つ超微粒子の場合にも同様に汚れが付着しにくい。一方で表面積の大幅な増大により光触媒活性力も高まり数μW/cm<sup>2</sup>の微弱な紫外線でも汚れが十分に分解できるため、太陽光を必要としない。このように、いずれの機能を持つ超微粒子であっても規則性を持つ凹凸形状の効果により、機能を格段に有効利用できるため長期にわたって優れた親水性ならびに防曇・防汚性を発揮するものである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の金属酸化物被膜表面は、規則的な凹凸形状を有し、山と谷の高さの段差は25~100nmであることが好ましく、且つピッチは10~100ミクロンであることが好ましい。山と谷の段差が25nmより小さいと表面積は増大するものの吸水性超微粒子または光触媒機能を持つ超微粒子の効果を十分に発揮できず、100nmより大きい場合には表面積は著しく増大するが光が散乱し見る角度によっては透視像が見にくくなるなど実用上の問題が発生する。より好ましくは40~70nmの範囲がよい。またピッチが10ミクロンより小さい場合は、山と山が隣接しすぎるため山と山に挟まれた空気層での水膜の均一な広がりが困難となったり、付着した汚れが水洗によっても流れ落ちにくくなる。100ミクロンより大きい場合は、表面は緩やかなウェーブ状となるため表面積の増大はわずかであり、吸水性超微粒子または光触媒機能を持つ超微粒子の効果が十分に発揮されず、長期にわたって親水性ならびに防曇・防汚性を発揮するのが困難となる。より好ましくは30~80ミクロンの範囲がよい。なお、本発明の金属酸化物被膜の表面形状観察は微分干渉顕微鏡(XF-UNR日本光学社製)で行い、またピッチの測定はDEKTAK(3030 SLOAN社製)で行った。

【0020】本発明のマトリックスとしての金属酸化物を形成する主な原料として、例えばシリカの主な原料と

しては、金属アルコキシド類では、シリカアルコキシド類が、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、その他のテトラアルコキシシラン化合物、その他のアルキルアルコキシシラン化合物、また、チタニアの主な原料としては、テトライソプロポキシチタン、テトラノルマルブトキシチタン、トリイソプロポキシチタンモノアセチルアセトナート等のアルコキシド類、アルミナの主な原料としては、アルコキシド類では、アルミニウムブトキシド、アルミアセテート類では、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機金属化合物、ジルコニアの主な原料としては、アルコキシド類では、ジルコニウムブトキシド、ジルコニアアセテート類では、ジルコニウムアセチルアセトナート等の有機金属化合物を用いることができる。

【0021】本発明に用いる超微粒子は、吸水性および/または光触媒活性を有する超微粒子を用いることが出来るが、その内、吸水性を有する超微粒子としては、例えばシリカとしては、結晶性のシリカまたは無定型、ガラス状もしくはコロイダルシリカのいずれであってもよいが特にコロイダルシリカが好ましく、吸湿性のアルミナ微粒子としては、ペーマイト型結晶のアルミナが好ましい。なお超微粒子とは、特に粒径を限定するものではないが、粒径がほぼ50nm以下であるものが好ましい。

【0022】また、光触媒活性を有する微粒子としては、例えばアナターゼ型チタニア結晶または亜鉛微粒子などがあるが、高い光触媒活性が必要とされる用途ではアナターゼ型結晶が好ましく、屋外など太陽光が十分に当たる用途では亜鉛微粒子でも良い。

【0023】金属酸化物被膜中に含まれるマトリックス形成用金属酸化物の含有比率は、全金属酸化物被膜組成に対して60～80重量%であることが好ましく、80重量%を超えると、吸水性超微粒子または光触媒機能を持つ超微粒子の効果が十分に発揮されず、また60重量%未満では膜の耐久性や摩耗強度が低下し、実用上の用途が限られるためである。

【0024】なお、被膜の膜厚は、50～300nmの範囲が好ましく、50nm未満では膜表面の凹凸形状の山と谷の差を25nm以上とすると基材と膜の密着性が低下するため親水性ならびに防曇・防汚性は長期にわたって発揮できるものの、耐久性全般が悪くなり、また山と谷の差を25nm以下とすると、耐久性は向上することが困難である。さらに、膜厚が300nmを超えると焼成時にクラックが発生したり、これを防止するために多段階の焼成を必要とするなどコストアップとなる。より好ましくは、120～200nmの範囲がよい。

【0025】また、希釈溶媒としては、アルコール系溶

媒が好ましく、具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール、さらには酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類、さらにはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類及びこれらを混合した溶媒で、レベリング剤としてジメチルシリコンなどのメチルシリコン類やフッ素系レベリング剤を適量加えても良い。本来溶液中に含まれるアルコール系やセロソルブ系のもの単独または混合物を、該溶液の蒸発速度や被膜粘度を勘案して選択すればよい。

【0026】塗布法としては、特に限定されるものではないが、生産性などの面からは例えばスピンコート法あるいはディップコート法、またリバースコート法、フレキソ印刷法、その他のロールコート法、カーテンコート法であり、さらにはノズルコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法などが適宜採用し得るものである。これら塗布法で塗布成膜する際の塗布液中の全固形分濃度としては約0.3～5重量%程度で、塗布液粘度としては2～10cP程度が好ましい。

【0027】塗布後の乾燥処理としては、乾燥温度が常温～150℃程度で乾燥時間が5～30分間程度が好ましく、より好ましくは、前記乾燥温度が80～120℃程度で、乾燥時間が10～20分間程度である。

【0028】乾燥後の焼成処理としては、焼成温度が350～700℃程度で焼成時間が5～30分間程度が好ましく、350℃未満では膜の機械的強度が不十分であり、700℃を超えると結晶形が転移したり温度を高くしても性能の良化が図れないためである。より好ましくは、500～650℃の範囲である。さらに基材の種類と用途によっては、基材がガラスの場合は、熱強化または/および熱曲げ加工時に同時に行うことがよく、前記ガラスの熱強化または/および熱曲げ加工は、温度が600～650℃程度で時間が3～10分間程度行うことがより好ましい。

【0029】なお、本発明に使用する基材としては、代表的なものとしてはガラスが用いられるが、そのガラスは自動車用ならびに建築用、産業用ガラス等に通常用いられている板ガラス、所謂フロート板ガラスなどであり、クリアをはじめグリーン、ブロンズ等各種着色ガラスや各種機能性ガラス、強化ガラスやそれに類するガラス、合せガラスのほか複層ガラス等、さらに平板あるいは曲げ板等各種板ガラス製品として使用できることは言うまでもない。また板厚としては例えば約1.0mm程度以上約1.2mm程度以下であり、建築用としては約2.0mm程度以上約1.0mm程度以下が好ましく、自動車用としては約1.5mm程度以上約6.0mm程度以下が好ましく、より好ましくは約2.0mm程度以上約5.0mm程度以下のガラスである。なお、本発明の



基材はガラスに限定されるものではなく、ガラス以外でも金属やセラミックスなど、焼成熱処理しても変質しないものであれば使用することができる。

【0030】親水性ならびに親水維持性、防曇性に係わる物性は、膜表面の水酸基の量と表面から内部に渡る保水性および膜表面形状への依存性が高い。つまり、膜表面と水の接触角が小さくできるだけ多くの水を吸収または吸着することができれば、親水効果ならびに防曇効果を長期に持続することが可能となる。本発明によって、基材上に形成された親水性被膜が長期に渡って親水性ならびに防曇防汚性を持続できるのは、膜表面を規則性のある凹凸形状とすることで、吸水性超微粒子の保水性の効果が格段に発揮されたり、光触媒機能を持つ超微粒子\*

■初期親水性評価：水の接触角測定で評価（成膜直後の評価）

（測定機器）協和界面科学製CA-A型

（測定環境）室温／大気中

（水滴量）20μl

【合否判定】水の接触角が5°以下であるものを合格とした。

【0034】

■親水維持性評価：水の接触角測定で評価（経時測定）

（測定環境等は同上）

（放置条件）室内、温度：20～35℃、湿度：40～90%RH

【合否判定】水の接触角が10°以下であるものを合格とした。

【0035】

■膜強度評価：堅牢試験

荷重：100g/cm<sup>2</sup>

綿帆布；キャンバス布（JISL 3120-1961-1206）

ストローク回数；3000往復

【合否判定】著しいキズの発生がなく、水の接触角が10°以下であるものを合格とした。

【0036】■耐温水性試験：60℃の温水に10日間浸漬して外観、膜強度（温水中でガーゼ布で強く擦り膜剥離の有無を調べる）の変化を評価した

【合否判定】著しいキズの発生および膜剥離がなく、水の接触角が10°以下であるものを合格とした。

【0037】■像歪み評価：46℃飽和水蒸気中被膜面側を3分間接触させ、この間の透視と反射での像の見え方を目視で評価（経時測定）

【合否判定】水膜の不均一さによる像の揺らぎのない場合を合格とした。

【0038】■防曇性評価：呼気による評価（経時測定）

【合否判定】官能評価で、呼気をかけたサンプルを介して新聞の文字が正読できるものを合格とした。

【0039】■防汚性評価：オレイン酸のアセトン溶媒（濃度1wt%）をスピコートで1000rpmで30秒回転させ塗布し、水の接触角を測定（経時測定）

【合否判定】水の接触角が5°以下であるものを合格とした。

\*の場合は光触媒活性を高める効果があるためである。つまり、表面積の増大により吸着能が増し、さらに一旦吸着した水酸基により、組織全体が親水性となるためである。また防曇性は規則性のある膜表面凹凸形状により水膜が均一に広がるため、防汚性も膜表面が吸着水により覆われているため汚れが付着しにくいためである。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】被膜の性能評価は以下の方法により評価した。

【0033】

【0040】なお、下記の実施例における上記の性能評価結果ならびに室内放置での水の接触角の推移、防曇性、防汚性等を表1に示す。なお、比較例の評価結果は、表2に示す。

【0041】

【実施例1】①ゾル溶液の調製：出発原料として、マトリックス形成用シリカゾル（MS51、三菱化学製）、チタニアゾル（NTi500、日本曹達製）、超微粒子シリカ（IPA-ST-S、日産化学製）、溶媒（エキネンF-1（変性アルコール））を用いた。溶液は以下の手順で調製した。ゾル溶液組成は、酸化物換算でシリカ：チタニア：超微粒子シリカ=30：30：40重量%とし、所定量のMS51とNTi500およびIPA-ST-Sを順次添加し室温で攪拌してコーティング溶液とした。なお、溶液の固形分濃度は全酸化物換算で2重量%とした。

【0042】②コーティングおよび焼成：基板には10cm□で厚さ2mmのソーダライムガラスを使用し、コーティング面を酸化セリウムで十分に研磨した後、上水で

洗浄、イオン交換水でリンス洗浄し、さらに水を除去した後、イソプロピルアルコールで払拭してコーティング用基板とした。このようにして準備したガラス基板に上記溶液をスピンコート法で成膜し、100℃で10分間乾燥して室温まで冷却した後、640℃で5分間焼成した。得られた膜は反射、透過とも色調はニュートラルで、膜厚は表面粗さ計（DEKTAK 3030 SLOAN社製）で測定した結果、150nmであった。膜表面の凹凸形状の山と谷の段差は30nmで、ピッチは50ミクロンであった。なお、初期親水性評価をした結果、被膜の水に対する接触角は1〜2°と良好であるとともに、他の性能評価結果も表1に示す通りすべて良好であった。

【0043】

【実施例2】ゾル溶液組成をシリカ：チタニア：超微粒子アルミナ＝54：6：40重量%とした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は140nmであった。膜表面の凹凸形状の山と谷の段差は70nmで、ピッチは100ミクロンであった。なお、初期親水性評価をした結果、被膜の水に対する接触角は2〜3°であり良好であるとともに、他の性能評価結果も表1に示す通りすべて良好であった。

【0044】

【実施例3】ゾル溶液組成をシリカ：チタニア：超微粒子シリカ：超微粒子アルミナ＝50：20：15：15重量%とした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は150nmであった。膜表面の山と谷の段差は25nmでピッチは90ミクロンであった。なお、初期親水性評価をした結果、被膜の水に対する接触角は2〜3°であり良好であるとともに、他の性能評価結果も表1に示す通りすべて良好であった。

【0045】

【実施例4】ゾル溶液組成をシリカ：チタニア：超微粒子シリカ：超微粒子チタニア＝40：10：10：40重量%とした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は120nmであった。膜表面の山と谷の段差は40nmでピッチは70ミクロンであった。なお、初期親水性評価をした結果、被膜の水に対する接触角は1〜2°であり良好であるとともに、他の性能評価結果も表1に示す通りすべて良好であった。

【0046】

【実施例5】コーティング溶液を調製する際のマトリックス形成用シリカゾルをチッソ製のCSG-DI-0600とした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は135nmであった。膜表面の山と谷の段差は40nmでピッチは60ミクロンであった。なお、初期親水性評価をした結果、被膜の水に対する接触角は2〜3°であり良好であるとともに、他の性能評価結果も表1に示す通りすべて良好であった。

【0047】

【実施例6】コーティング溶液を調製する際のマトリックス形成用チタニアゾルを日本曹達製のCG-Tとした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は110nmであった。膜表面の山と谷の段差は35nmでピッチは50ミクロンであった。なお、親水性評価をした結果、被膜の水に対する接触角は1〜2°であり良好であるとともに、性能評価結果も表1に示す通りすべて良好であった。

【0048】

【比較例1】ゾル溶液組成を酸化物換算でシリカ：チタニア：超微粒子シリカ＝45：45：10重量%とした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は100nmであった。膜表面の山と谷の段差は10nmでピッチは130ミクロンであった。なお、性能評価をした結果、被膜の水に対する初期接触角は2〜3°であった。また、96時間後の水の接触角は25°と経時変化は非常に大きく、好ましいものではなかった。さらに、その他の性能についても表2に示す通り親水維持性が好ましいものではなく、防曇性や防汚性も好ましいものではなかった。

【0049】

【比較例2】ゾル溶液組成を酸化物換算でシリカ：チタニア：超微粒子シリカ＝50：45：5重量%とした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は110nmであった。膜表面の山と谷の段差は8nmでピッチは150ミクロンであった。なお、性能評価をした結果、被膜の水に対する初期接触角は5〜6°であった。また、96時間後の水の接触角は34°と経時変化は非常に大きく、好ましいものではなかった。さらに、その他の性能についても表2に示す通り親水維持性が好ましいものではなく、防曇性や防汚性も好ましいものではなかった。

【0050】

【比較例3】ゾル溶液組成を酸化物換算でシリカ：チタニア：超微粒子シリカ＝25：25：50重量%とした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は120nmであった。膜表面の山と谷の段差は120nmでピッチは15ミクロンであった。また、96時間後の水の接触角は5°と親水維持性の経時変化は良好であったが、384時間後では15°と不合格となった。また、呼気による防曇性評価では水膜が均一とならず像歪みがあった。また膜強度が低く堅牢試験で部分的な膜剥離があった。

【0051】

【比較例4】ゾル溶液組成を酸化物換算でシリカ：チタニア：超微粒子シリカ：超微粒子チタニア＝25：25：25：25重量%とした以外はすべて実施例1と同様で、焼成後の膜厚は150nmであった。膜表面の山と谷の段差は110〜130nmでピッチは6〜17ミクロンで規則性はなかった。また、96時間後の水の接

10

20

30

40

50

触角は4°と親水維持性の経時変化は良好であったが、384時間後では13°と不合格となった。また、呼吸による防曇性評価では水膜が均一とならず像歪みがあった。また膜強度が低く堅牢試験で著しいキズが発生した。

【0052】

【比較例5】ゾル溶液組成を酸化物換算でシリカ：チタニア：超微粒子シリカ：超微粒子チタニア＝20：20：30：30重量%とした以外はすべて実施例1と同\*

\*様で、焼成後の膜厚は130nmであった。膜表面の山と谷の段差は130～150nmでピッチは3～16ミクロンで規則性はなかった。また、96時間後の水の接触角は5°と親水維持性の経時変化は良好であったが、288時間後では11°と不合格となった。また、呼吸による防曇性評価では曇ってしまった。また膜強度も低く堅牢試験で膜が全面剥離した。

【0053】

【表1】

	項目	経過時間 (h)									感度	耐曇水性
		0	96	192	288	384	480	576	672	768		
実施例 1	親水性	2	2	2	2	3	4	4	6	6	○	○
	像歪み	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防曇性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
実施例 2	親水性	3	4	3	5	6	6	6	6	7	○	○
	像歪み	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防曇性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
実施例 3	親水性	3	3	3	3	4	4	4	4	6	○	○
	像歪み	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防曇性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
実施例 4	親水性	2	2	2	3	5	6	6	8	10	○	○
	像歪み	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防曇性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
実施例 5	親水性	2	2	3	4	4	5	6	8	8	○	○
	像歪み	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防曇性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
実施例 6	親水性	2	2	2	2	4	4	5	6	8	○	○
	像歪み	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防曇性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

【0054】

【表2】

	項目	経過時間 (h)										膜強度	耐湿水性
		0	96	192	288	384	480	576	672	768			
比較例 1	親水性	3	25	27	30	31	35	34	36	39	○	○	
	傷痕み	○	×	×	×	×	×	×	×	×			
	防曇性	○	×	×	×	×	×	×	×	×			
	防汚性	○	×	×	×	×	×	×	×	×			
比較例 2	親水性	6	34	34	38	35	37	40	38	43	○	○	
	傷痕み	○	×	×	×	×	×	×	×	×			
	防曇性	○	×	×	×	×	×	×	×	×			
	防汚性	○	×	×	×	×	×	×	×	×			
比較例 3	親水性	3	5	7	8	15	17	14	19	22	×	○	
	傷痕み	○	○	○	×	×	×	×	×	×			
	防曇性	○	○	○	×	×	×	×	×	×			
	防汚性	○	○	○	×	×	×	×	×	×			
比較例 4	親水性	4	4	5	8	13	12	17	24	23	×	×	
	傷痕み	○	×	×	×	×	×	×	×	×			
	防曇性	○	○	○	×	×	×	×	×	×			
	防汚性	○	○	○	×	×	×	×	×	×			
比較例 5	親水性	3	5	8	11	15	17	21	24	28	×	○	
	傷痕み	○	○	○	×	×	×	×	×	×			
	防曇性	○	×	×	×	×	×	×	×	×			
	防汚性	○	○	○	○	○	×	×	×	×			

## 【0055】

【発明の効果】本発明の親水性・防曇防汚基材によれば、安定かつ確実に厄介な工程もなく手軽に容易な特定の手段をもって、優れた親水性を長期に渡って維持できるとともに、防曇性や防汚性も長期にわたって維持できる金属酸化物薄膜を安価にまた効率よく高生産性で得ることができ、クラック等の欠陥もなく、かつ充分な可視\*

\* 光線透過率と耐久性に優れ、耐摩耗性においても実用上問題のないものとすることができる。さらに、透過および反射色調が基材のもつそれと同じものとなり、建築用もしくは鏡などの産業用、さらには自動車用窓材をはじめ、屋内、屋外で使用する各種ガラス物品等、種々の被膜に広く採用できる有用な親水性・防曇防汚基材およびその製造方法を提供することができるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 西田 佳弘  
三重県松阪市大町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内  
(72)発明者 本城 啓司  
三重県松阪市大町1510 セントラル硝子  
株式会社硝子研究所内

F ターム(参考) 4G059 AA01 AC01 AC21 EA01 EA04  
EA05 EA18 EB05  
4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A  
BA02B BA04A BA04B BA05A  
BA05B BA48A CA10 EA07  
4H020 AA01 AB02  
4J038 AA011 HA211 HA216 HA446  
KA04 KA20 NA05 NA06